

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開  
⑯ 公開特許公報 (A) 昭55-164019

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 21 C 7/00

識別記号 廈内整理番号  
7333-4K

⑯ 公開 昭和55年(1980)12月20日  
発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 鉄鋼中窒素添加剤及びその製造方法  
⑯ 特 願 昭54-70559  
⑯ 出 願 昭54(1979)6月7日  
⑯ 発明者 豊田敏夫  
群馬県山田郡大間々町大字大間  
々1704番地  
⑯ 発明者 奥孝一  
松戸市日暮177番地

⑯ 発明者 鈴木邦輝  
群馬県山田郡大間々町大字大間  
々1655番地の2青雲寮  
⑯ 発明者 藤沼龍彦  
群馬県山田郡大間々町大字大間  
々1655番地の2青雲寮  
⑯ 出願人 日本重化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋小網町8番  
4号

明細書

1. 発明の名称

鉄鋼中窒素添加剤及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 窒素含有率が1.0～10.5重量%の粉状若しくは焼結された粒塊状の窒化鉄、又は該窒化鉄を製錬により塊成化した窒化鉄からなる鉄鋼中窒素添加剤。

2. 粒度10メッシュ以下の酸化鉄粉を500～1100℃の温度下で分解アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、プロパンガス等の気体還元剤又は炭材で還元し、次いで350～750℃の温度下で2～50時間分解アンモニアガス気流中において窒化処理することを特徴とする窒化鉄からなる鉄鋼中窒素添加剤の製造方法。

3. 粒度10メッシュ以下の酸化鉄粉を500～1100℃の温度下で分解アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、プロパンガス等の気体還元剤又は炭材で還元し、

次いで窒素と水素の混合ガス又は分解アンモニアガスの気流中で0.5～20時間イオン窒化処理することを特徴とする窒化鉄からなる鉄鋼中窒素添加剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄鋼中窒素添加剤及びその製造方法に関するものである。

従来、鋼質改善を目的として溶鉄及び溶鋼に窒素を添加する方法が採用されている。

この目的に使用される鉄鋼中窒素添加剤としては窒素ガス、石灰窒素、シアン化ナトリウム、窒化マグネシウム、窒化カルシウム、窒化カルシウム・シリコン、窒化クロム、窒化フェロマンガン、窒化フェロシリコン等がある。しかいづれの添加剤にあっても窒素の添加歩留が低いこと、添加時のガス発生があつて作業能率が低いこと、窒素以外の元素が溶鉄、溶鋼に添加される等の不都合があり、汎用性のある鉄鋼中窒素添加剤がなかつた。

窒化鉄の化学的あるいは熱力学的な物性値試験のための実験室的規模での窒化鉄の製造は、公知文献、例えば日本化学会誌第53号第466頁佐藤俊一著「二種の窒化鉄の関係に就て」に見られるが、これは純粹な窒化鉄に関するものであつて、工業的に利用し得る鉄鋼中窒素添加剤に関するものではなく、また具体的な製造方法も記載されていない。

窒化鉄が工業的規模で取り扱かわれている例として、鋼の表面窒化法があるが、これは鋼の表面硬化処理法の一つであつて、鋼全体に窒素を添加して鋼質を改善するものではない。

本発明は、鋼種に限定されることのない汎用性を有する鋼質改善のための鉄鋼中窒素添加剤及びその製造方法を提供するものである。

その特徴とするとところは、

特許請求の範囲の項に記載した如く、

1 窒素含有率が 1.0 ~ 10.5 重量% の粉状若しくは焼結された粒塊状の窒化鉄、又は該窒化鉄を製団により塊成化した窒化鉄からなる鋼中窒

— 3 —

素添加剤、

1 粒度 10 メッシュ以下の酸化鉄粉を 500 ~ 1100 ℃ の温度下で分解アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、プロパンガス等の気体還元剤又は炭材で還元し、

次いで 350 ~ 750 ℃ の温度下で 2 ~ 50 時間分解アンモニアガス気流中において窒化処理することを特徴とする窒化鉄からなる鋼中窒素添加剤の製造方法、及び

2 粒度 10 メッシュ以下の酸化鉄粉を 500 ~ 1100 ℃ の温度下で分解アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素ガス、プロパンガス等の気体還元剤又は炭材で還元し、

次いで窒素と水素の混合ガス又は分解アンモニアガスの気流中で 0.5 ~ 15 時間イオン窒化処理することを特徴とする窒化鉄からなる鋼中窒素添加剤の製造方法、である。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本願の第 1 の発明は、窒素を 1.0 ~ 10.5 重量% 含む窒化鉄からなる鋼中窒素添加剤であつて、

1字加入

1字加入

1字加入

— 4 —

その形状は粉状の外、焼結若しくは製団により塊成化したものである。

窒素含有率を 10.5 重量% 以下とした理由は、実験室的には約 12 重量% 程度の窒化鉄も製造し得るが、窒化のための時間が極端に長くなり、しかも窒素含有率の均一な窒化鉄が得られにくく、更には溶鋼への添加時の窒素蒸留は窒素含有率 10.5 重量% を越したものを使用しても増大が見られないからである。

又、下限を 1.0 重量% とした理由は、窒化鉄の溶鋼への添加反応が吸熱反応であること、及び通常この種添加剤は冷剤で添加するので溶鋼の温度低下を極力少なくするため少量添加が望ましく、1.0 重量% 以上の窒素含有率品が望まれるからである。更に上述目的で好適な窒素含有率は 2.5 % 以上である。

本願の第 2 の発明は、上述鋼中窒素添加剤の工業的な製造方法を提供するものである。

粒度 10 メッシュ以下 (1.68 % 以下) の酸化鉄を出発原料とし、500 ~ 1100 ℃ の温度下で還元

1字加入

し、次いで分解アンモニアガス気流中で窒化鉄とするものである。

酸化鉄を出発原料とした理由は、還元反応によって酸素の放出後の気孔が生成し、後の窒化反応における反応速度が大きくなり、且つ製品の窒素含有率が高くなりやすいため及び他の窒化合金と比較して原料酸化鉄が安価なこと、分解アンモニアガスによる窒化反応後の排ガスの有効利用等の理由によるものである。

粒度を 10 メッシュ以下としたのは、10 メッシュ以上では還元反応が遅くなり、又窒化反応での反応速度及び製品の窒素含有率が低くなるからである。

又、還元反応の温度域は、通常の酸化鉄の還元に適用される温度域であつて、500 ℃ 以下では還元反応が極端に遅く、1100 ℃ を越えると粒子相互が強度に融着して、以後の窒化反応に支障を来たす。

第 1 項は、粒度 100 ~ 10 メッシュのスケールを水素ガス気流中において約 800 ℃ で約 10 時間

1字加入

1字訂正

— 6 —

還元反応を行つた後、各種温度下において分解アソモニアガス気流中で窒化処理を行い、処理時間と製品中の窒素含有率との関係を求めたグラフである。

第1図より明らかな如く、窯化反応における好適な温度域は350～750℃であり、処理時に1字加入いては2～50時間が好適であることが分かる。

上述の本発明方法の実施においては、還元反応と窒化反応とを別個の炉を用いることなく、同一の炉中において処理することができる。この場合には、前段の還元反応では窒囲気を還元性ガス気流とし、温度も 500～1100℃の比較的の高温度とし、引き続く後段の窒化反応では窒囲気をアンモニアガスの導入によって分解アンモニアガス気流とし、温度は前段の 500～1100℃よりも低温側の 350～750℃に下げることにより容易に実施することができる。

特に還元性ガスとして分解アンモニアガスを用いる場合には、前段の還元反応と後段の窒化反応とにあって同一の窒素ガスを採用することになる

- 7 -

ことができる。

ただし、還元温度を1100℃以上とすると、粒子は相互に強度に融着し、後の窒化反応における反応速度が極度に低下するので2~50時間の窒化時間で製品の窒素含有率を1重量%以上とすることができなくなる。

本願の第3の発明は、上述第2の発明における  
窒化反応を、イオン窒化炉によって行なうもので  
あり、グロー放電により窒素を活性化し、この活  
性な窒素によって鉄の窒化を速やかに実現する方  
法である。

イオン空化炉によるときは、空化に要する時間が短時間となり、約0.5～20時間で製品の空素含有率を1.0～10.5重量%とすることができる。

本方法における各種温度下での窒化時間と製品中の窒素含有率との関係は第2図の如きであつて第1図の横軸(窒化時間)45時間を20時間と読み直したものと略同一であつた。

本発明になる窒化鉄粉および焼結品を溶鋼へ添加するときは、

特開昭55-164019(3)

で、炉内の雰囲気を変えることなく温度のみを変えることにより1つの炉によって本発明方法を実施することができる。

原料酸化鉄粉としては、鐵粉酸化品、スケール、水酸化鉄焼成酸化物、良質鐵鉱石等が用いられる。スケールとしては、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $FeO$ 、 $Fe$ が各種の割合で層状の構造をもつもので、およその鐵分は70%前後のものがよく、また鐵鉱石についても粉碎・磁選によって脈石1%以下とした鐵分70%程度のものが用いられる。このほか触媒用酸化鉄の磁選したものなどでもよい。これら酸化物を10メッシュ以下にそろえ、還元窯化炉中へ装入し、500℃～1100℃で還元する。還元ガスとしては分解アンモニアガス、水素ガス、COガス、プロパンガス等があり、反応後は $H_2O$ 、 $CO_2$ 等となるので、常に新しいガスを送ると同時に反応後のガスは排氣する。

還元反応時に還元温度を約1000~1100°Cにすると、酸化鉄の一部が還元反応の進行と共に焼結し、最終的には適度に焼結された磁化鉄を得る

- 8 -

1. 本窒素添加剤は溶鋼中の他の成分を変えることなく、窒素分だけを増加させることができる。
2. 本窒素添加剤は、窒素当りのコストは他の金属窒化物と比較して最も安価となる。
3. 本窒素添加剤の溶解性は、他の金属窒化物と比較してきわめて良好である。
4. 窒化鉄粉が他の金属窒化物と比較して、粉体のまゝであることを利用して主として窒素ガスとともに溶鋼中へインジェクションする方法が有効である。
5. 適当なバインダー（CMC、糖蜜、バルブ溶液など）でブリケットやペレットに製団して、表面添加、キャンデー状にして溶湯中に押し込んで添加する方法、置き注ぎ法なども有効である。また、窒化鉄粉を薄鉄板で棒状あるいは丸状にくるんで溶鋼中に添加してもよい。

### 实施例 1

10~100 メッシュのスケール 2.0 Kg をステンレス製の弊囲気炉中へ 200 メッシュのステンレス金網上に敷き、分解アンモニアガス 5 L/分を流

- 10 -

し、800°Cで5時間、460~520°Cで27時間の温度コントロールで加熱し、1.7kgの窒化鉄粉末を得た。窒化鉄粉末の平均窒素分は7.20%であつた。X線回折の結果、 $Fe_3N$ が同定された。

この窒化鉄粉末500gをCMC 2%溶液75gと混合し、各12gを取つて加圧成型し20%φ、10%高さの円筒状ブリケットとし100°Cで2時間乾燥した。被添加鋼は50kg級炭素鋼を目標とし、20KVA高周波溶解炉にて母合金5kgを2溶解し、低炭素フェロマンガン、フェロシリコン、アルミニウムにて脱酸後各々の湯に本発明品と、窒化フェロマンガンとを添加した。

溶湯5kg規模 窒化鉄粉 (N=7.16%)		窒化フェロマンガン (N=5.0% Mn-72.0%)
添加量 (g)	15.0	14.4
N 元湯 分	0.006	0.007
添加後分	0.016	0.015
Mn 元湯 分	1.30	1.31
添加後分	1.30	1.42
窒素歩留 分	46.5	55.6
添加温度 (C)	1600	1600
溶解性	良好	普通

- 11 -

特開昭55-164019(4)

この結果、窒化鉄粉の方が添加量は大きいが、窒化鉄粉と窒化フェロマンガンとのコスト差を勘案して、窒化鉄粉の方が十分コストダウンとなり得ることが分かった。

#### 実施例2

32~200メッシュに整粒した鉄鉱石粉5.0kgと木炭粉1.0kgとを混合し、多段トレー式のイオン窒化炉中で層厚4cmとなるように敷きつめ、前段階で750~850°C、8時間、 $N_2/H_2 = 75/25$ のガス10L/分の流速で炭素-水素ガス還元した。引きつき、炉内を500~580°Cに保持し、同上ガスを減圧下で放電イオン化し、イオン窒化処理5時間を行なつた。炉冷後の試料重量は4.3kg、窒素含有量は8.50%で、X線回折で $Fe_3N$ が同定された。

本窒化鉄粉を粉体のまゝ窒素ガスとともに溶鋼へ吹き込んで、窒化フェロシリコンの表面添加法と比較した。窒化フェロシリコン中の窒素分は6.70%、溶湯規模は50kg、目標鋼種は50kg級炭素で行なつた。その結果、

1300入

- 12 -

	窒化鉄粉 (N=8.15%)	窒化フェロシリコン (N=28.5 Si-52.5%)
添加法	( $N_2$ ガスとともに吹き込み)	表面添加
添加量 (g)	218	126
[N] 元湯 (%)	0.004	0.005
添加後 (%)	0.020	0.021
[Si] 元湯 (%)	0.038	0.035
添加後 (%)	0.037	0.039
N 歩留 (%)	45.0	22.3
温度 (C)	1610	1630
溶解性	良好	不良

窒化フェロシリコンとの対比においても、コスト差を十分カバーできる程度の量で十分目的を果たし得ることが分かった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は各種温度下における窒化時間と製品中の窒素含有率との関係を示すグラフであり、第2図は、イオン窒化炉を用いた場合の各種温度下における窒化時間と製品中の窒素含有率との関係を示すグラフである。

特許出願人 日本重化学工業株式会社

